

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-128859

(43)Date of publication of application : 19.05.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/038
H01L 21/312

(21)Application number : 05-298995

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.11.1993

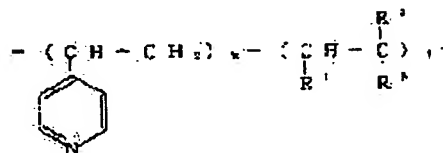
(72)Inventor : URANO FUMIYOSHI
FUJIE HIROTOSHI
NEGISHI TAKAAKI

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a satisfactory pattern shape even by etching in a subsequent process in a critical resolution region in the case of using as a resist compsn. for exposure with far UV, KrF excimer laser light, etc., by adding a specified sensitivity regulating agent.

CONSTITUTION: This resist compsn. contains a resin which releases its protective groups by the action of an acid and becomes alkali-soluble, a photosensitive compd. which generates the acid by exposure, a compd. represented by formula I and a solvent. The resin may be replaced with a combination of an alkali-soluble resin with a compd. which releases its protective group by the action of the acid and becomes alkali-soluble or a combination of an alkalisoluble resin with a compd. which crosslinks the resin by the action of the acid and makes the resin slightly alkali-soluble. In the formula I, R₁ is H or a group represented by formula II (where R₄ is H, 1-4C straight chain or branched alkyl, etc.), R₂ is H or methyl and R₃ is H or -COOR₅ (R₅ is 1-4C straight chain or branched alkyl, etc.).



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-128859

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 5 月 19 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
G03F 7/039	501	
7/004	501	
	503	
7/028		
7/038	505	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 5-298995	(71) 出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 11 月 4 日	(72) 発明者	浦野 文良 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業 株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	藤江 啓利 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業 株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	根岸 孝明 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業 株式会社東京研究所内

(54) 【発明の名称】レジスト組成物

(57) 【要約】

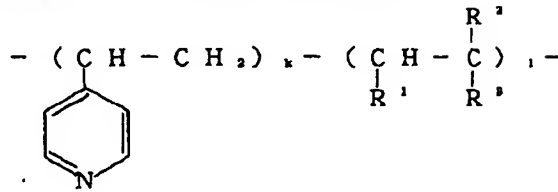
【目的】本発明は 0.30 μ m 以下の解像限界に於いてエッチング工程で問題のない良好なパターン形状を提供し、微妙な感度調整が可能な実用的なレジスト組成物を提供することを目的とする。

【構成】下記 (i) ~ (iii) の何れかと、(i) 酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂、(ii) アルカリ可溶性の樹脂と、酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる化合物の組合せ、(iii) アルカリ可溶性の樹脂と、酸の作用により樹脂と架橋して樹脂をアルカリ難溶化させる化合物の組合せ、露光により酸を発生する感光性化合物と、感度調整剤としての p-ビニルピリジンの重合体又は共重合体と、溶剤とを含んで成ることを特徴とするレジスト組成物。

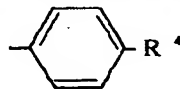
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (i) ~ (iii) の何れかと、

(i) 酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂、(ii) アルカリ可溶性の樹脂と、酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる化合物の



【式中、R¹ は水素原子又は下記一般式 (2)



(式中、R⁴ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。) を表し、R² は水素原子又はメチル基を表し、R³ は水素原子又は - COOR⁵ (式中、R⁵ は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、又は 2-ヒドロキシエチル基を表す。) を表し、k は 1 以上の自然数を表し、l は 0 又は 1 以上の自然数を表す。] で示される化合物と、溶剤とを含んで成ることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 一般式 (1) で示される化合物を、レジスト構成成分の樹脂に対して 0.01 ~ 1 % 含有させて成る請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【 0 0 0 1 】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子等の製造に於いて用いられるレジスト材料、特に 300nm 以下の遠紫外光、KrF エキシマレーザ光 (248.4nm) 等のエネルギー源を用いてポジ型又はネガ型のパターンを形成する際のレジスト組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外光 (300nm 以下)、KrF エキシマレーザ光 (248.4nm)、ArF エキシマレーザ光 (193nm) 等が検討されている。これら光源の使用に対してはレジスト材料の高感度化が要求され、その目的で露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のフォトリソレジスト材料が提案された [H. Ito 等、Polym. Eng. Sci., 23 巻、1012 頁 (1983 年)]。その後、化学増幅型レジスト材料については研究が進み、多くの報告が出され、現在では 0.3 ~ 0.2 μm の解像性能を持つレジスト材料が報告される迄になってきた。しかしながら、化学増幅型レジスト材料の解像限界付近では光のコントラストが極めて小さくなる事に起

組合せ、(iii) アルカリ可溶性の樹脂と、酸の作用により樹脂と架橋して樹脂をアルカリ難溶化させる化合物の組合せ、露光により酸を発生する感光性化合物と、下記一般式 (1)

【化 1】

(1)

【化 2】

(2)

因して良好なパターンが得られない。例えば KrF エキシマレーザ用レジスト材料では 0.3 μm 以下のパターン形状が余り良好でなく、スカムの発生も見られエッチング時に問題があるとの指摘を受けている。この欠点を改善する目的で化学増幅型レジスト材料に塩基性材料を添加する方法が提案されている (特開平 5-127369 号公報)。しかしながら、この方法ではレジスト組成物中の樹脂と塩基性化合物が十分に混ざり合わず、分散、均質化しない為、パターン形状が T-Shape やテーパー状になったりして安定しない。又、塩基性化合物が化学増幅作用する前に露光で発生した酸を中和する為に、実用上重要な微妙な感度を調整出来ない等の問題点を抱えている。

【 0 0 0 3 】 このように化学増幅型レジスト材料は高感度化され上記の露光装置のエネルギーに対応出来、解像性能も大幅に改善されたにもかかわらず、解像限界に於いてはパターン形状、特にレジスト膜表面及び側壁の形状が不良でエッチング工程の際、レジストが剥落する為に所望の寸法でエッチング出来ないという問題を抱えている。又、実用レジストとして必要な微妙な感度調整が困難という問題も抱えている。従って、解像限界付近でもパターン形状が良好で、微妙な感度もコントロール出来る実用的なレジスト材料が渴望されている現状にある。

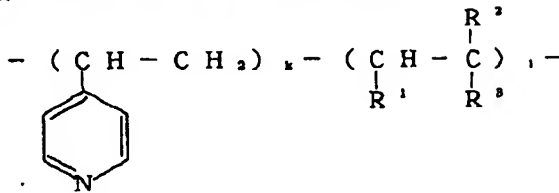
【 0 0 0 4 】

【発明の目的】 本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、0.30 μm 以下の解像限界に於いてエッチング工程で問題のない良好なパターン形状を提供し、微妙な感度調整が可能な実用的なレジスト組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【発明の構成】 上記目的を達成する為、本発明は下記の構成から成る。「下記 (i) ~ (iii) の何れかと、(i) 酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性

となる樹脂、(ii) アルカリ可溶性の樹脂と、酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる化合物の組合せ、(iii) アルカリ可溶性の樹脂と、酸の作用により樹脂と架橋して樹脂をアルカリ難溶化させる化合物



【0007】〔式中、 R^1 は水素原子又は下記一般式〔2〕

【0008】

【化4】

【0009】〔式中、 R^4 は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。〕を表し、 R^2 は水素原子又はメチル基を表し、 R^3 は水素原子又は $-\text{COOR}^5$ （式中、 R^5 は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、又は 2-ヒドロキシエチル基を表す。）を表し、 k は1以上の自然数を表し、 l は0又は1以上の自然数を表す。〕で示される化合物と、溶剤とを含んで成ることを特徴とするレジスト組成物。〕

【0010】即ち、本発明者等は上記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、従来の化学増幅型レジスト構成成分に、極めて容易に混ざり合い、且つ微少な露光量を調整出来る微量の樹脂性の添加物を添加することにより最新の化学増幅型レジスト材料が持つ $0.30\mu\text{m}$ 以下の解像限界付近でも良好なパターン形状が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】寸法幅が微細化するにつれ、マスクを介してレジスト膜上に照射されるコントラストは当然低下してくる。特に $0.30\mu\text{m}$ 以下の寸法線幅を配したマスクを使用する場合、マスク直下のレジスト膜上でも若干の光が洩れており、又、マスクの両端直下のレジスト膜中では光強度が弱い。この様に特にマスク直下周辺での中途半端な光強度に起因して化学増幅反応が生じ、その結果、得られたパターンはレジスト膜の表層及び側壁の形状が悪化していると推測される。そこでこの周辺での化学増幅反応を抑制する目的で露光量の調整が可能な化合物（感度調整剤）として上記一般式〔1〕で示される化合物を微量添加したところ、光のコントラスト低下を防止出来、その結果、解像限界でも形状の良いポジ型又はネガ型のパターンが得られ、本発明の目的を達成出来ることが確認された。

【0012】上記一般式〔1〕に於いて、 R^1 は水素原子又は一般式〔2〕で示される基を表すが、一般式

〔2〕に於いて、 R^4 で示される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ

の組合せ、露光により酸を発生する感光性化合物と、下記一般式〔1〕

【0006】

【化3】

〔1〕

ル基が挙げられ、直鎖状、分枝状の何れにても良く、 R^4 で示される炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、直鎖状、分枝状の何れにても良い。

【0013】また、一般式〔1〕に於いて、 R^3 は水素原子又は $-\text{COOR}^5$ を表すが、 R^5 で示される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、直鎖状、分枝状の何れにても良い。

【0014】本発明に於て用いられる、酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂の具体例としては、例えばポリ（*p*-tert-ブトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-テトラヒドロピラニルオキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-トリメチルシリルオキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-1-メトキシ-1-メチルエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-1-エトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-1-メトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-1-*n*-ブトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-1-イソブトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ〔*p*-1-（1,1-ジメチルエトキシ）-1-メチルエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン〕、ポリ（*p*-tert-ブトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン／メタクリル酸メチル）、ポリ（*p*-1-エトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン／フマロニトリル）、ポリ（*p*-1-エトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン／*p*-メチルステレン）、ポリ（*p*-1-エトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン／メタクリル酸 *tert*-ブチル）、ポリ（*p*-1-エトキシエトキシステレン／*p*-ヒドロキシステレン／*p*-tert-ブトキシステレン）、ポリ（*p*-ビニルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（*p*-ビニルフェノキシ酢酸 *tert*-ブチル／*p*-ヒドロキシステレン）、ポリ（*p*-ビニルフェノキシ酢酸 *tert*-ブチル／*p*-ヒドロキシステレン／メタクリル酸メチル）等が挙げられるが、これ等に限定されるものではない。

【0015】本発明に於て用いられる、アルカリ可溶性の樹脂の具体例としては、例えばポリ (p-ヒドロキシステレン)、ポリ (m-ヒドロキシステレン)、ポリ (p-tert-ブトキシステレン / p-ヒドロキシステレン) [但し、p-tert-ブトキシステレン単位と p-ヒドロキシステレン単位の比率は 2 ↓ : 8 ↑ に限定される。]、ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン / p-ヒドロキシステレン) [但し、p-1-エトキシエトキシステレン単位と p-ヒドロキシステレン単位の比率は 2 ↓ : 8 ↑ に限定される。]、ポリ (p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル / p-ヒドロキシステレン) [但し、p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル単位と p-ヒドロキシステレン単位の比率は 2 ↓ : 8 ↑ に限定される。] 等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

【0016】本発明に於て用いられる、酸の作用により反応してアルカリ可溶性となる化合物 (以下、溶解阻害化合物と略記する。) の具体例としては、例えば 2,2-ビス (4-tert-ブトキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (テトラヒドロピラニルオキシフェニル) プロパン、2,2-ビス [4- (1-エトキシエトキシ) フェニル] プロパン、2,2-ビス [4- (1-メトキシエトキシ) フェニル] プロパン、2,2-ビス [4- (1,1-ジメチルエトキシ) フェニル] プロパン、2,2-ビス [4- (1-エトキシエトキシカルボニルメトキシ) フェニル] プロパン等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではなく、通常この分野に於て溶解阻害化合物として知られているものであれば何れにてもよい。

【0017】本発明に於て用いられる、酸の作用により樹脂と架橋して樹脂をアルカリ難溶化させる化合物 (以下、架橋性化合物と略記する。) の具体例としては、例えば 1,2,4-トリス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン、1,2,4-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン、1,2,4-トリス (イソプロボキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (イソプロボキシ) ベンゼン、1,3-ビス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン、1,3-ビス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン、1,3-ビス (イソプロボキシメトキシ) ベンゼン、1,4-ビス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン、1,4-ビス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン、1,4-ビス (イソプロボキシメトキシ) ベンゼン、2,4,6-トリス (N,N-ジメトキシメチルアミノ) - 1,3,5-トリアジン、2,4-ビス (N,N-ジメトキシメチルアミノ) - 1,3,5-トリアジン等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

【0018】本発明に於て用いられる、露光 [遠紫外光 (300nm以下)、KrFエキシマレーザ光 (248.4nm) 等] により酸を発生する感光性化合物 (以下、酸発生剤と略記することもある。) としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でレジストパターン形成に

悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、本発明に於いて特に好ましいものとしては、例えば 2-メタンスルホニル-2-メチル- (4-メチルチオ) プロピオフェノン、2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2- (p-トルエンスルホニル) ペンタン-3-オン、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、ジフェニルジスルホン、ジ (p-トリル) ジスルホン、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-クロルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス-ベンゼンスルホニルジアゾメタン、ビス-シクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、p-トルエンスルホニル-シクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、p-トルエンスルホニル-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、p-トルエンスルホン酸 ベンゾイルフェニルメチル、p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルカルボニル、p-トルエンスルホン酸 1-シクロヘキシルメチル等が挙げられる。

【0019】本発明に於て用いられる溶剤としては、上記 (i) ~ (iii) の何れかと、露光により酸を発生する感光性化合物と、一般式 [1] で示される化合物とを溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は成膜性が良いものがより好ましく用いられる。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸 2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

【0020】本発明に係る一般式 [1] で示される化合物 (以下、「本発明に係る感度調整剤」と称することもある。) の具体例としては、例えばポリ (p-ビニルピリジン)、ポリ (p-ビニルピリジン / p-ヒドロキシステレン)、ポリ (p-ビニルピリジン / ステレン)、ポリ (p-ビニルピリジン / p-クロルスチレン)、ポリ (p-ビニルスチレン / p-メチルスチレン)、ポリ (p-ビニルピリジン / p-tert-ブトキシステレン)、ポリ (p-ビニルピリジン / p-メトキシステレン)、ポリ (p-ビニルピリジン / メタクリル酸メチル)、ポリ (p-ビニルピリジン / メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ビニルピリジン / メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) 等が挙げられる

が、勿論これらに限定されるものではない。

【0021】本発明に於て感度調整剤として用いられる一般式〔1〕で示される化合物は例えば下記の如くして容易に得られる。即ち、例えば市販の p-ビニルピリジン単独、又は p-ビニルピリジンと、市販のスチレン、 p-クロルスチレン、 p-メチルスチレン、 p-tert-ブトキシスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 tert-ブチル又はメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル等の何れかのモノマーとを、触媒量の重合開始剤〔例えば、アゾビスイソブチロニトリル、 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)、 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、 2,2'-アゾビス-sec-ブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤やベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物質系重合開始剤等が挙げられる。〕の存在下、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中で窒素又はアルゴン気流を通じながら 30~130℃で 1~20 時間重合反応させ、反応後は反応液を高分子取得法の常法に従って後処理するか、又は要すれば、得られた高分子化合物を更にメタノール、イソプロパノール、アセトン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤中、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸、硫酸等の酸存在下、10~110℃で 30分~5 時間反応させた後、反応液を高分子取得法の常法に従って後処理すれば重量平均分子量(Mw) 50 00~50000 (ポリスチレンを標準とした GPC 法)の所望の感度調整剤が得られる。

【0022】本発明のレジスト材料は、通常前記の 4 成分(前記(i)~(iii)の何れか、酸発生剤、感度調整剤及び溶剤)を主たる構成成分とするが、必要に応じてこれ等に漂白剤(例えば、分子内にジアゾ基、ジアゾ基又はジアゾ基スルホニル基を有する化合物等)、染料(例えば、アントラセン誘導体等)、可塑剤、界面活性剤(例えば、ノニオン系やフッ素系の界面活性剤等)等の中から適宜 1 種以上を添加しても一向に差し支えない。

【0023】本発明のレジスト材料に於いて酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂と酸発生剤との、混合比としては樹脂 1 重量に対して酸発生剤は通常 0.01~0.3 重量、好ましくは 0.01~0.1 重量付近が挙げられる。

【0024】本発明のレジスト材料に於いてアルカリ可溶性の樹脂と溶解阻害化合物との、混合比としては樹脂 1 重量に対して溶解阻害化合物は通常 0.1~0.5 重量、好ましくは 0.15~0.4 重量付近が挙げられ、更にアルカリ可溶性の樹脂及び溶解阻害化合物と酸発生剤との、混合比としてはアルカリ可溶性の樹脂と溶解阻害化合物とを合計したものの 1 重量に対して酸発生剤は通常 0.01~0.3 重量、好ましくは 0.01~0.1 重量付近が挙げられる。

【0025】又、本発明のレジスト材料に於いてアルカリ可溶性の樹脂と架橋性化合物との、混合比としては樹

脂 1 重量に対して架橋性化合物は通常 0.1~0.5 重量、好ましくは 0.15~0.4 重量付近が挙げられ、更にアルカリ可溶性の樹脂及び架橋性化合物と酸発生剤との、混合比としてはアルカリ可溶性の樹脂と架橋性化合物とを合計したものの 1 重量に対して酸発生剤は通常 0.01~0.3 重量、好ましくは 0.01~0.1 重量付近が挙げられる。

【0026】本発明のレジスト材料中の溶剤の量としては、上記の 3 通りの組成物((i)+酸発生剤、(ii)+酸発生剤、及び(iii)+酸発生剤)に夫々、本発明に係る感度調整剤(一般式〔1〕で示される化合物)を添加した各組成物を溶解した結果、得られるレジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されないが、通常は酸の作用により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂、又はアルカリ可溶性の樹脂と溶解阻害化合物との合計、又はアルカリ可溶性の樹脂と架橋性化合物との合計、各 1 重量に対して 1~20 重量、好ましくは 1.5~6 重量付近が挙げられる。

【0027】本発明に係る感度調整剤の添加量としては各種のレジスト構成成分の樹脂に対して 0.001~2%、より好ましくは 0.01~1% が挙げられる。

【0028】又、上記した如き各種パターン形成法に於いて用いられる現像液としては、レジスト組成物の溶解性に応じて、露光部と未露光部との溶解速度差を大きくさせるような適当な濃度のアルカリ溶液を選択すれば良く、通常 0.01~20% の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ溶液としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えば NaOH、KOH 等の無機アルカリ類を含む溶液が挙げられる。

【0029】本発明のレジスト組成物を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。

【0030】本発明に係る微量の感度調整剤を含むレジスト組成物を、例えばシリコンウェハー等の半導体基板上に厚みが 0.5~2 μm 程度になるように塗布(3 層の上層として用いる場合には 0.1~0.5 μm 程度)し、これをオープン中で 70~130℃、10~30 分間、若しくはホットプレート上で 70~130℃で 1~2 分間プレベークする。次いで目的のパターンを形成する為のマスクを上記のレジスト膜上にかざし、300nm 以下の遠紫外光、又は KrF エキシマレーザ光(248.4nm)を露光量 1~100 mJ/cm² 程度となるように照射した後、0.1~5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等の現像液を用い、0.5~3 分間程度、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像すれば、基板上に目的のポジ型、又はネガ型のパターンが形状良く形成される。

【0031】

【作 用】本発明に係る感度調整剤を添加した場合、上記の光強度の弱い領域、例えばレジスト膜表層及びマスクの両端直下のレジスト膜中に於いて、露光により発生

した微量の酸が捕獲される為、化学増幅反応が進行しない。反面、光強度が強い領域のみ化学増幅反応が進行するので、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の超微細加工で生ずる光のコントラストの低下に基づく露光部と未露光部との溶解速度のコントラストの低下を抑制出来、その結果、解像限界でのパターン形状を良好にする。

【0032】以下に合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。尚、実施例で使用した樹脂（ポリマー）及び酸発生剤については、特開平 4-21 1258号公報、特開平 4-251259号公報（EP公開 0520642号公報）、特開平 4-210960号公報（EP公開 0440374号公報）、特開平 4-88348号公報、特開平 4-173830号公報等に記載された方法に準じて合成した。

【0033】

【実施例】

合成例 1. ポリ（p-ビニルビリジン）の合成

p-ビニルビリジン 4.2 g（0.04モル）に触媒量の 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルワレロニトリル）を添加して 1, 4-ジオキサン中、窒素気流下、80℃で3時間重合反応させた。反応液を冷却後、10%メタノール水溶液中に注入して晶析させ、析出物を濾取し、10%メタノール水溶液で洗浄、減圧乾燥してポリ（p-ビニルビリジン）3.8 gを白色粉末品として得た。得られた重合体はGPC測定（ポリスチレン標準）した結果、重量平均分子量（ M_w ）は約 10000、数平均分子量（ M_n ）は約 5500であった。

【0034】合成例 2. ポリ（p-ビニルビリジン／p-tert-ブトキシステレン）の合成

p-ビニルビリジン 2.1 g（0.02モル）及び p-tert-ブトキシステレン 3.5 g（0.02モル）に触媒量の 2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）を添加してトルエン中、窒素気流下、80℃で3時間重合反応させた。反応液を冷却後、石油エーテル中に注入して晶析させ、析出物を濾取、石油エーテル洗浄、減圧乾燥してポリ（p-ビニルビリジン／p-tert-ブトキシステレン）5.3 gを白色粉末品として得た。 M_w : 約 12000、 M_n : 約 6500。

【0035】合成例 3. ポリ（p-ビニルビリジン／p-ヒドロキシステレン）の合成

上記合成例 2 で得たポリ（p-ビニルビリジン／p-tert-ブトキシステレン）4.0 gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸 3 mlを加えて2時間搅拌還流させた。冷却後、反応液をトリエチルアミンで中和し、水中に注入して晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ（p-ビニルビリジン／p-ヒドロキシステレン）3.0 gを白色粉末品として得た。 M_w : 約 9600、 M_n : 約 5200。

【0036】合成例 4. ポリ（p-ビニルビリジン／メタクリル酸メチル）の合成

p-ビニルビリジン 2.1 g（0.02モル）及びメタクリル酸メチル 2.0 g（0.02モル）に触媒量の 2,2'-アゾビス（2-メチルプロピロニトリル）を添加し、トルエン中、窒素

気流下、80℃で4時間重合反応させた。冷却後、石油エーテル中に反応液を注入して晶析させ、析出物を濾取、石油エーテル洗浄、減圧乾してポリ（p-ビニルビリジン／メタクリル酸メチル）3.7 gを白色粉末品として得た。 M_w : 約 12000、 M_n : 約 7500。

【0037】合成例 5. ポリ（p-ビニルビリジン／p-メチルスチレン）の合成

p-ビニルビリジン 2.1 g（0.02モル）及び p-メチルスチレン 2.4 g（0.02モル）を用いて合成例 4 と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ（p-ビニルビリジン／p-メチルスチレン）4.1 gを白色粉末品として得た。 M_w : 約 12000、 M_n : 約 7200。

【0038】合成例 6. 1,3,5-トリス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼンの合成

(1) 75%パラホルムアルデヒド 95.1 g（2.38モル）とイソプロパノール 150.2 g（2.50モル）の混合溶液に塩化水素を導入して飽和させ、室温で1時間攪拌した後、静置、分液して下層の油状物を分取し、無水塩化カルシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、濾液を減圧蒸留して p. 36~39℃/80mmHg 留分のイソプロポキシメチルクロライド 190 gを無色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$ δ ppm（重クロロホルム）: 1.16~1.24(6H, d, $\text{C}_6\text{H}_5 \times 2$), 4.01~4.10(1H, m, CH), 5.55(2H, s, CH_2)。

【0039】(2) フロログルシン 16.7 g（103.2ミリモル）をビリジン 16.3 g（206.4ミリモル）に溶解し、これに無水酢酸 21.1 g（206.4ミリモル）を 20~30℃で滴下し、室温で5時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を水 400ml中に注入し、酢酸エチル 100mlで3回抽出し、有機層を水 100mlで5回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して残渣のアセチル体混合物 10.6 gを黄色油状物として得た。得られたアセチル体は $^1\text{H NMR}$ 測定よりモノ体とジ体の混合物であることを確認した。

【0040】(3) 窒素気流下、水素化ナトリウム（60%含有）5.65 g（0.14モル）をトルエン 55mlに懸濁させ、これに 35℃以下で上記 (2) で得たアセチル体混合物 10.6 gの N,N-ジメチルホルムアミド溶液 25mlを滴下し、室温で2時間攪拌した。次いで上記 (1) で得たイソプロポキシメチルクロライド 15.0 g（0.14モル）を 25℃以下で滴下し室温で3時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を氷水 200ml中に注入し、塩化メチレン 250mlで3回抽出した。有機層を合せ、水 200mlで2回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して残渣のエーテル混合物 10.1 gを褐色油状物として得た。得られたエーテル混合物は $^1\text{H NMR}$ 測定から 1-イソプロポキシメトキシー 3,5-ジアセチルベンゼンと 1-アセチル 3,5-ジイソプロポキシメトキシベンゼンの混合物であることを確認した。

【0041】(4) 上記 (3) で得たエーテル混合物 10.1 g 及び無水炭酸カリウム 30 gをメタノール 120mlに懸濁さ

せ、室温で7時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を水 100ml中に注入し、酢酸エチル 100mlで3回抽出した。有機層を合せ、水 100mlで2回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して残渣油状物 10.2gを得た。この油状物をカラムクロマトグラフィー分離〔充填剤：ワコーゲル C-200（和光純薬工業（株）製）；溶離液：n-ヘキサン／酢酸エチル＝1／1（V/V）〕して3,5-ビス（イソプロポキシメトキシ）フェノール 4.5gを微黄色油状物として得た。

【0042】（5）窒素気流下、水素化ナトリウム（60%含有）0.40g（10ミリモル）をN,N-ジメチルホルムアミド8mlに懸濁し、これに氷水冷却しながら25℃以下で上記（4）で得た3,5-ビス（イソプロポキシメトキシ）フェノール 1.20g（4.4ミリモル）のN,N-ジメチルホルムアミド溶液4mlを滴下し、室温で2時間攪拌した。次いで氷水冷却しながら上記（1）で得たイソプロポキシメチル

ポリ（p-tert-ブトキシシステレン／p-ヒドロキシシステレン）	6.0 g
2-シクロヘキシルカルボニル 2-（p-トルエンシルホニル）プロパン	0.3 g
ポリ（p-ビニルピリジン）	【合成例1の感度調整剤】
ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.7 g

【0044】半導体基板等上に上記レジスト組成物を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでプレバーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た。次いでKrFエキシマレーザステッパー（NA 0.50）を用いてKrFエキシマレーザ光（248.4nm）をマスクを介して選択的に露光した。そして110℃、90秒間ホットプレートでバーク後、アルカリ現像液（2.38% TMAH水溶液）で60秒間現像する事により、レジスト膜の露光部のみを溶解

ポリ（p-ビニルフェノール）	4.5 g
2,2-ビス（4-tert-ブトキシフェニル）プロパン	1.5 g
ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン	0.3 g
ポリ（p-ビニルピリジン／p-ヒドロキシシステレン）	【合成例3の感度調整剤】
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	13.3 g

【0046】得られたポジ型パターンは0.24μmラインアンドスペースの解像性能を有しており、パターン形状は実施例1と同様に良好であった。又、この時の露光量は33mJ/cm²であった。

ポリ（p-ビニルフェノール）	4.5 g
1,3,5-トリス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼン	【合成例6の架橋剤】
ビス（p-トルエンシルホニル）ジアゾメタン	1.8 g
ポリ（p-ビニルピリジン／p-tert-ブトキシシステレン）	0.3 g
乳酸エチル	【合成例2の感度調整剤】
	0.02 g
	13.4 g

【0048】得られたネガ型パターンは0.22μmラインアンドスペースの解像性能を有しており、パターン形状は図2で示される様に良好であった。又、この時の露光量は35mJ/cm²であった。

クロライド 3.6g（33ミリモル）を25℃以下で滴下し、室温で3時間攪拌反応させた。室温で一夜放置した後、反応液を氷水 50ml中に注入し、酢酸エチル 10mlで4回抽出した。有機層を合せ、5% NaOH水溶液 20mlで4回洗浄し、水 20mlで3回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して得た黄色油状物3gをカラムクロマトグラフィー分離〔充填剤：ワコーゲル C-200（和光純薬工業（株）製）；溶離液：n-ヘキサン／酢酸エチル＝10／1→5／1→3／1（V/V）〕して1,3,5-トリス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼン 1.16gを微黄色油状物として得た。

¹HNMR δ ppm（重クロロホルム）：1.15～1.20（18H, d, CH₃ × 6）、3.94～4.03（3H, m, CH × 3）、5.28（6H, s, CH₂ × 3）、6.41（3H, s, 芳香環水素）。

【0043】実施例1. 下記の組成から成るレジスト組成物を調製し、後述する如くしてパターン形成を行った。

除去してポジ型パターンを得た。得られたポジ型パターンは0.24μmラインアンドスペースの解像性能を有しており、パターン形状は図1で示される様に良好であった。又、この時の露光量は35mJ/cm²であった。

【0045】実施例2. 下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。

【0047】実施例3. 下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。

【0049】実施例4
下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。

13	14
ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン / p-ヒドロキシスチレン]	6.0 g
ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
ポリ (p-ビニルピリジン / メタクリル酸メチル)	
[合成例 4 の感度調整剤]	0.02 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	13.7 g
【 0050 】 得られたポジ型パターンは 0.22 μ m ライン アンド スペースの解像性能を有しており、パターン形 状は実施例 1 と同様に良好であった。又、この時の露光 量は 33mJ / cm^2 であった。	【 0051 】 実施例 5. 下記組成から成るレジスト組成 物を調製し、実施例 1 と同様にパターン形成を行っ た。
ポリ (p-ビニルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロヘキシル / p-ヒドロキシスチレン)	6.0 g
2,4-ジメチル- 2- (p-トルエンスルホニル) ペンタン- 3-オン	0.3 g
ポリ (p-ビニルピリジン / p-メチルスチレン)	
[合成例 5 の感度調整剤]	0.02 g
3-メトキシプロピオン酸メチル	13.7 g
【 0052 】 得られたポジ型パターンは 0.24 μ m ライン アンド スペースの解像性能を有しており、パターン形 状は実施例 1 と同様に良好であった。又、この時の露光 量は 35mJ / cm^2 であった。	【 0053 】 比較例 1. 下記組成から成るレジスト組成 物を調製し、実施例 1 と同様にパターン形成を行っ た。
ポリ (p-tert-ブトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	6.0 g
2-シクロヘキシルカルボニル- 2- (p-トルエンスルホニル) プロパン	0.3 g
ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.7 g
【 0054 】 得られたポジ型パターンは 0.24 μ m ライン アンド スペースの解像性能を有していたがパターン形 状は図 3 で示される様に不良であった。又、この時の露 光量は 8 mJ / cm^2 であった。	【 0055 】 比較例 2 下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例 1 と 同様にパターン形成を行った。
ポリ (p-ビニルフェノール)	4.5 g
2,2-ビス (4-tert-ブトキシフェニル) プロパン	1.5 g
ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	13.3 g
【 0056 】 得られたポジ型パターンは 0.24 μ m ライン アンド スペースの解像性能を有していたがパターン形 状は比較例 1 と同様に不良であった。又、この時の露光 量は 10mJ / cm^2 であった。	【 0057 】 比較例 3 下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例 1 と 同様にパターン形成を行った。
ポリ (p-ビニルフェノール)	4.5 g
1,3,5-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン	1.8 g
ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
乳酸エチル	13.4 g
【 0058 】 得られたネガ型パターンは 0.22 μ m ライン アンド スペースの解像性能を有していたがパターン形 状は図 4 で示される様に不良であった。又、この時の露 光量は 12mJ / cm^2 であった。	【 0059 】 比較例 4 40 下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例 1 と 同様にパターン形成を行った。
ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン / p-ヒドロキシスチレン]	6.0 g
ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	13.7 g
【 0060 】 得られたポジ型パターンは 0.22 μ m ライン アンド スペースの解像性能を有していたがパターン形 状は比較例 1 と同様に不良であった。又、この時の露光 量は 10mJ / cm^2 であった。	【 0061 】 比較例 5 下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例 1 と 同様にパターン形成を行った。
ポリ (p-ビニルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロヘキシル /	

2,4-ジメチル-2-(p-トルエンホル)ペンタン-3-オン
3-メトキシプロピオン酸メチル

p-ヒドロキシステレン) 6.0 g
0.3 g
13.7 g

【0062】得られたポジ型パターンは 0.24 μ m ライン
アンド スペースの解像性能を有していたがパターン形
状は比較例 1 と同様に不良であった。又、この時の露光
量は 12mJ/cm² であった。

【0063】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明
に係る感度調整剤を微量添加した化学増幅型レジスト組
成物を 300nm 以下の遠紫外光、KrF エキシマレーザ光
(248.4nm) 等の露光用レジスト組成物として用いた場
合、特に 0.30 μ m 以下の限界解像領域に於いて後工程の
エッチングでも全く問題の無い良好なパターン形状を得
る事が出来る。従って、本発明は半導体産業等に於いて
超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するもの
である。

【0064】尚、本発明のレジスト組成物は遠紫外光、
KrF エキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に
効果を発揮するが、ArF エキシマレーザ光、i 線光、

電子線、X線等を利用したパターン形成に於いても十分
使用が可能である。

【0065】

【図面の簡単な説明】

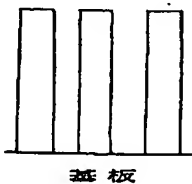
【図 1】図 1 は本発明に係る感度調整剤を微量添加した
実施例 1 で得られた 0.24 μ m ライン アンド スペースの
ポジ型パターンである。

【図 2】図 2 は本発明に係る感度調整剤を微量添加した
実施例 3 で得られた 0.22 μ m ライン アンド スペースの
ネガ型パターンである。

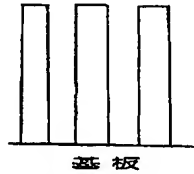
【図 3】図 3 は本発明に係る感度調整剤を添加しない比
較例 1 で得られた 0.24 μ m ライン アンド スペースのポ
ジ型パターンである。

【図 4】図 4 は本発明に係る感度調整剤を添加しない比
較例 3 で得られた 0.22 μ m ライン アンド スペースのネ
ガ型パターンである。

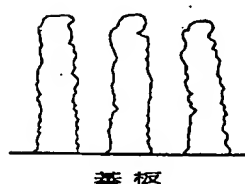
【図 1】



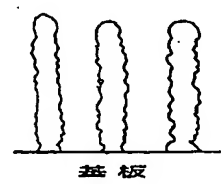
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 12 月 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明に於て用いられる、酸の作用により
保護基を脱離して アルカリ可溶性となる化合物（以下、
溶解阻害化合物と略記する。）の具体例としては、例え
ば 2, 2-ビス（4-tert-ブトキシフェニル）ブ

ロパン、2, 2-ビス（テトラヒドロピラニルオキシフ
ェニル）プロパン、2, 2-ビス〔4-（1-エトキシ
エトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-
（1-メトキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-
ビス〔4-（1, 1-ジメチルエトキシ）フェニル〕
プロパン、2, 2-ビス〔4-（1-エトキシエトキシ
カルボニルメトキシ）フェニル〕プロパン等が挙げられ
るが、勿論これ等に限定されるものではなく、通常この
分野に於て溶解阻害化合物として知られているものであ
れば何れにてもよい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/312

7352-4M